

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5380453号
(P5380453)

(45) 発行日 平成26年1月8日(2014.1.8)

(24) 登録日 平成25年10月4日(2013.10.4)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 O M 169/04 (2006.01) C 1 O M 169/04
 C 1 O M 101/02 (2006.01) C 1 O M 101/02
 C 1 O M 159/18 (2006.01) C 1 O M 159/18
 C 1 O M 159/20 (2006.01) C 1 O M 159/20
 C 1 O M 139/00 (2006.01) C 1 O M 139/00

A

請求項の数 3 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-527079 (P2010-527079)
 (86) (22) 出願日 平成20年9月23日(2008.9.23)
 (65) 公表番号 特表2010-540723 (P2010-540723A)
 (43) 公表日 平成22年12月24日(2010.12.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/077371
 (87) 国際公開番号 W02009/042590
 (87) 国際公開日 平成21年4月2日(2009.4.2)
 審査請求日 平成23年8月30日(2011.8.30)
 (31) 優先権主張番号 60/975,351
 (32) 優先日 平成19年9月26日(2007.9.26)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 591131338
 ザ ルブリゾル コーポレイション
 THE LUBRIZOL CORPOR
 ATION
 アメリカ合衆国 オハイオ 44092,
 ウィクリフ レークランド ブールバード
 29400
 29400 Lakeland Boul
 evard, Wickliffe, O
 hio 44092, United S
 tates of America
 (74) 代理人 100078282
 弁理士 山本 秀策
 (74) 代理人 100062409
 弁理士 安村 高明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑剤における添加剤としてのチタン化合物およびチタン錯体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

内燃機関の潤滑方法であって、前記方法は、前記機関に、潤滑組成物を供給するステップを含み、

ここで、前記組成物は、

(a) 潤滑粘度の鉱物油と；

(b) 油溶性チタン含有材料の形態における100万重量部当たり75～1000重量部のチタンであって、ここで、前記油溶性チタン含有材料が、チタンアルコキシドを含む、チタンと；

(c) Ti含有酸化防止剤以外の酸化防止剤と；

(d) Ti含有清浄剤以外の金属含有清浄剤であって、過塩基性カルシウム清浄剤を含む、Ti含有清浄剤以外の金属含有清浄剤と；

(e) 可溶性ホウ素化合物の形態における100万重量部当たり少なくとも70重量部のホウ素であって、ここで、前記可溶性ホウ素化合物はホウ酸エステルであって、ホウ酸とアルコールまたはエポキシドとの反応生成物を含み、前記ホウ酸エステルは少なくとも8個の炭素原子を含む、ホウ素と

を含み、

ここで、前記組成物が、100万重量部当たり150重量部未満のモリブデンと、100万重量部当たり1200重量部未満のリンとを含む、
 方法。

10

20

【請求項 2】

前記ホウ酸エステルが、2 - エチルヘキサノールとホウ酸との生成物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

(a) 潤滑粘度の鉱物油と；

(b) 油溶性チタン含有材料の形態における 100 万重量部当たり 75 ~ 1000 重量部のチタンであって、前記油溶性チタン含有材料が、チタンアルコキシドを含む、チタンと；

(c) Ti 含有酸化防止剤以外の酸化防止剤と、

(d) Ti 含有清浄剤以外の金属含有清浄剤であって、過塩基性カルシウム清浄剤を含む、Ti 含有清浄剤以外の金属含有清浄剤と、

(e) 可溶性ホウ素化合物の形態における 100 万重量部当たり少なくとも 70 重量部のホウ素であって、ここで、前記可溶性ホウ素化合物はホウ酸エステルであって、ホウ酸とアルコールまたはエポキシドとの反応生成物を含み、前記ホウ酸エステルは少なくとも 8 個の炭素原子を含む、ホウ素とを含み、

ここで、前記組成物が、100 万重量部当たり 150 重量部未満のモリブデンと、100 万重量部当たり 1200 重量部未満のリンとを含む、潤滑組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、可溶性チタン含有材料を含有し、例えばエンジンオイルの堆積物制御、酸化および濾過性などの性状に有益な効果を有する潤滑剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

現行および提案されているクランクケース潤滑剤用仕様、例えば乗用車モーターオイル用 GF - 4、およびヘビーデューティディーゼルエンジン用 PC - 10 などは、政府規格を満たすためにますます厳正な基準を指定している。特に重要なものは硫黄およびリン限界である。これらの限界を下げることは、エンジン性能、エンジン摩耗、およびエンジンオイルの酸化に重大な影響を有するおそれがあると一般に考えられている。これは、歴史的にエンジンオイルのリン含量に主として寄与しているのがジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZDP) であるからであり、ZDP はエンジンオイルに耐摩耗および耐酸化性性能を付与するため長い間使用されている。したがって、エンジンオイル中の ZDP の減量が期待されるので、エンジン性能、エンジン摩耗およびエンジンオイルの酸化という 1 つまたは複数の性状の劣化に対する保護を付与する代替物への必要性が存在する。潤滑剤中に ZDP および関連材料が含まれるか否かにかかわらず、このような保護の改善は、望ましいことである。望ましい潤滑剤は、リン、硫黄および灰分の 1 つまたは複数の低いもの、すなわち ASTM D - 874 (試料の金属含量の評価基準) による硫酸塩灰分が少ないものとすることができる。

【0003】

特許文献 1 (Schwind ら、2003 年 11 月 4 日) は、有機ポリスルフィドおよび過塩基性 (overbased) 組成物またはリンもしくは硫黄化合物を組み合わせる含有する潤滑組成物、濃縮物およびグリースを開示している。塩基性金属化合物中に使用することができる金属には (なかんずく) チタンが含まれる。

【0004】

特許文献 2 (Mathur ら、1999 年 10 月 19 日) は、あるチオリンエステル (thiophosphorus ester) を含有する潤滑組成物、機能性流体およびグリースを開示している。ボレート化過塩基性金属塩とすることができるホウ素耐摩耗剤もしくは極圧剤が存在できる。塩基性金属化合物の金属の例には (なかんずく) チタンが

10

20

30

40

50

含まれる。

【0005】

特許文献3 (Lange、1998年9月22日)は、 α -不飽和カルボン酸をグラフトした炭化水素ポリマーと、炭化水素置換ポリカルボン酸の窒素および金属含有誘導体との反応生成物を含む潤滑剤向けの金属含有分散性粘度向上剤を開示している。この金属は、(なかんずく)チタンから選択することができる。

【0006】

特許文献4 (Salomonら、1997年3月25日)は、潤滑粘度の油、カルボン酸誘導体、およびアルカリ金属過塩基性塩を含む潤滑組成物および濃縮物を開示している。やはり開示されるものは、油溶性遷移金属含有組成物とすることができる酸化防止剤である。この遷移金属は、(なかんずく)チタンから選択することができる。

10

【0007】

表面改質 TiO_2 粒子の形態におけるチタンも、摩擦および摩耗特性を付与するための流動パラフィン中の添加剤として開示されている。例えば、非特許文献1を参照されたい。

【0008】

特許文献5 (Brownら、2006年9月28日)は、潤滑剤中の添加剤としてのチタン錯体を開示している。潤滑剤組成物は、潤滑粘度の油、油溶性チタン含有材料の形態におけるチタン1~1000ppm (別法として1~50ppm未満)、および、耐摩耗剤、分散剤、酸化防止剤および清浄剤からなる群から選択された少なくとも1種の添加剤を含む。

20

【0009】

特許文献6 (Escheら、2006年1月19日)および特許文献7 (Escheら、2007年6月28日)は、それぞれが基油と、表面摩耗の低減をもたらすのに有効な量の炭化水素可溶性チタン化合物とを含有する潤滑された表面を開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】米国特許第6,624,187号明細書

【特許文献2】米国特許第5,968,880号明細書

30

【特許文献3】米国特許第5,811,378号明細書

【特許文献4】米国特許第5,614,480号明細書

【特許文献5】米国特許出願公開第2006-0217271号明細書

【特許文献6】米国特許出願公開第2006-0014561号明細書

【特許文献7】米国特許出願公開第2007-0149418号明細書

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】Q. Xueら、Wear 213巻、29~32頁、1997年

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0012】

例えばあるレベルのホウ素と組み合わせて供給されるチタンの存在が、1つまたは複数の上記の性状に有益な効果をもたらすことがここに発見されている。特に、このような材料は、Komatsuホットチューブ堆積物スクリーン試験(KHT)、KES濾過性試験、分散剤パネルコーカー試験(エンジンオイルの堆積物形成傾向を評価するのに使用される試験)、Cat 1M-PC試験、およびPDS C油誘導時間試験の1種または複数における有益な効果を付与するものである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、内燃機関の潤滑方法であって、前記機関に

50

(a) 潤滑粘度の油と；
 (b) 油溶性チタン含有材料の形態における 100 万重量部当たり少なくとも約 25 重量部のチタンと；
 (c) Ti 含有酸化防止剤以外の酸化防止剤と、
 (d) Ti 含有清浄剤以外の金属含有清浄剤と、
 (e) ホウ酸エステルなどの可溶性ホウ素化合物の形態における 100 万重量部当たり少なくとも約 70 重量部のホウ素と
 を含む潤滑組成物を供給するステップを含む方法を提供する。

【0014】

本発明は、

(a) 潤滑粘度の油と；
 (b) 油溶性チタン含有材料の形態における 100 万重量部当たり少なくとも約 25 重量部のチタンと；
 (c) Ti 含有酸化防止剤以外の酸化防止剤と、
 (d) Ti 含有清浄剤以外の金属含有清浄剤と、
 (e) ホウ酸エステルなどの可溶性ホウ素化合物の形態における 100 万重量部当たり少なくとも約 70 重量部のホウ素と
 を含む潤滑組成物をさらに提供する。

本発明は、例えば以下の項目を提供する。

(項目 1)

内燃機関の潤滑方法であって、前記機関に、

(a) 潤滑粘度の油と；
 (b) 油溶性チタン含有材料の形態における 100 万重量部当たり少なくとも約 25 重量部のチタンと；
 (c) Ti 含有酸化防止剤以外の酸化防止剤と、
 (d) Ti 含有清浄剤以外の金属含有清浄剤と、
 (e) 可溶性ホウ素化合物の形態における 100 万重量部当たり少なくとも約 70 重量部のホウ素と
 を含む潤滑組成物を供給するステップを含む方法。

(項目 2)

前記可溶性ホウ素化合物が、ホウ酸エステルである、項目 1 に記載の方法。

(項目 3)

(d) の前記金属含有清浄剤が、サリチレート部分を含有する清浄剤を含む、項目 1 または項目 2 に記載の方法。

(項目 4)

前記油溶性チタン含有材料が、チタンアルコキシドを含む、項目 1 から 3 のいずれかに記載の方法。

(項目 5)

前記油溶性チタン含有材料が、チタン改質分散剤、チタン塩とした、またはチタンにキレート結合したトリルトリアゾールオリゴマー、クエン酸チタン、グリコールに由来するチタン化合物（上述のそれぞれが 20,000 未満の数平均分子量を有する）、および表面改質 TiO₂ ナノ粒子からなる群から選択される、項目 1 から 3 のいずれかに記載の方法。

(項目 6)

前記油溶性チタン含有材料が、チタンアルコキシドとヒドロカルビル置換コハク酸イミド分散剤との反応生成物であるチタン改質コハク酸イミド分散剤を含む、項目 1 から 3 または項目 5 のいずれかに記載の方法。

(項目 7)

前記組成物が、100 万重量部当たり約 150 重量部未満のモリブデンと、100 万重量部当たり約 1200 重量部未満のリンとを含む、項目 1 から 6 のいずれかに記載の方法

10

20

30

40

50

。

(項目 8)

前記ホウ酸エステルが、2 - エチルヘキサノールとホウ酸との生成物を含む、項目 2 から 7 のいずれかに記載の方法。

(項目 9)

前記チタンの量が、約 75 ~ 約 1000 ppm である、項目 1 から 8 のいずれかに記載の方法。

(項目 10)

前記ホウ素の量が、約 70 ~ 約 1000 ppm である、項目 1 から 9 のいずれかに記載の方法。

10

(項目 11)

前記チタンの量が、約 85 ~ 約 150 ppm であり、また前記ホウ素の量が、約 85 ~ 約 150 ppm である、項目 1 から 10 のいずれかに記載の方法。

(項目 12)

(a) 潤滑粘度の油と；
 (b) 油溶性チタン含有材料の形態における 100 万重量部当たり少なくとも約 25 重量部のチタンと；
 (c) Ti 含有酸化防止剤以外の酸化防止剤と、
 (d) Ti 含有清浄剤以外の金属含有清浄剤と、
 (e) 可溶性ホウ素化合物の形態における 100 万重量部当たり少なくとも約 70 重量部のホウ素と
 を含む潤滑組成物。

20

(項目 13)

前記可溶性ホウ素化合物が、ホウ酸エステルである、項目 11 に記載の組成物。

(項目 14)

項目 12 または項目 13 に記載の成分を組み合わせるステップにより調製される組成物

。

(項目 15)

(d) の前記金属含有清浄剤が、サリチレート部分を含有する清浄剤を含む、項目 12 から項目 14 のいずれかに記載の組成物。

30

(項目 16)

前記油溶性チタン含有材料が、チタンアルコキシドを含む、項目 12 から 15 のいずれかに記載の組成物。

(項目 17)

前記油溶性チタン含有材料が、チタンアルコキシドとヒドロカルビル置換コハク酸イミド分散剤との反応生成物であるチタン改質コハク酸イミド分散剤を含む、項目 12 から 15 のいずれかに記載の組成物。

(項目 18)

100 万重量部当たり約 150 重量部未満のモリブデンと、100 万重量部当たり約 1200 重量部未満のリンとを含む、項目 12 から 17 のいずれかに記載の組成物。

40

(項目 19)

前記ホウ酸エステルが、2 - エチルヘキサノールとホウ酸との生成物を含む、項目 12 から 18 のいずれかに記載の組成物。

(項目 20)

前記チタンの量が、約 75 ~ 約 1000 ppm である、項目 12 から 19 のいずれかに記載の組成物。

(項目 21)

前記ホウ素の量が、約 70 ~ 約 1000 ppm である、項目 12 から 20 のいずれかに記載の組成物。

(項目 22)

50

前記チタンの量が、約 85 ~ 約 150 ppm であり、また前記ホウ素の量が、約 85 ~ 約 150 ppm である、項目 12 から 21 のいずれかに記載の組成物。

【発明を実施するための形態】

【0015】

種々の好ましい特徴および実施形態を、非限定的な例証として以下に記述する。

【0016】

本発明の 1 つの構成要素は、基油とも呼ばれる潤滑粘度の油である。本発明の潤滑油組成物中に使用される基油は、アメリカ石油協会 (API) 基油互換性指針 (American Petroleum Institute Base Oil Interchangeability Guidelines) 中に規定されるグループ I ~ V のいずれかの基油から選択できる。5 種の基油のグループは、下記の通りである：

【0017】

【表 1】

基油 分類	硫黄 (%)	飽和度 (%)	粘度 指数
グループ I	>0.03 および/または	<90	80~120
グループ II	<0.03 および	>90	80~120
グループ III	<0.03 および	>90	>120
グループ IV	全てのポリアルファオレフィン (PAO)		
グループ V	グループ I、II、III または IV に含まれない全ての他のもの		

グループ I、II および III は、鉱物油ベースストックである。したがって、潤滑粘度の油には、天然もしくは合成潤滑剤およびそれらの混合物が含まれ得る。鉱物油と合成油、特にポリアルファオレフィン油とポリエステル油の混合物がしばしば使用される。

【0018】

天然油には、動物油および植物油（例えばヒマシ油、ラード油および他の植物性酸エステル）ならびに鉱物質潤滑油、例えば液状の石油および、パラフィン、ナフテンもしくは混合パラフィン - ナフテン型の溶媒処理もしくは酸処理した鉱物質潤滑油などが含まれる。水素処理油もしくは水素化分解油が、有用な潤滑粘度の油の範囲内に含まれる。

【0019】

石炭または頁岩に由来する潤滑粘度の油も有用である。合成潤滑剤には、炭化水素油およびハロゲン化炭化水素油例えば重合および相互重合オレフィンならびにそれらの混合物など；アルキルベンゼン；ポリフェニル（例えばビフェニル、ターフェニルおよびアルキル化ポリフェニル）；アルキル化ジフェニルエーテルおよびアルキル化ジフェニルスルフィド、ならびにこれらの誘導体、それらの類似体および同族体が含まれる。

【0020】

アルキレンオキシドポリマーおよびインターポリマーとそれらの誘導体、ならびに末端ヒドロキシル基が例えばエステル化またはエーテル化により変性されているものが、他の種類の、使用できる公知の合成潤滑剤を構成する。

【0021】

使用することのできる他の適切な種類の合成潤滑剤は、ジカルボン酸のエステルおよび、C5 ~ C12 モノカルボン酸から作られるエステルならびにポリオールまたはポリオールエーテルを含む。他の合成潤滑剤には、リン含有酸の液状エステル、ポリマー性テトラヒドロフラン、ケイ素系油例えばポリ - アルキル - 、ポリアリール - 、ポリアルコキシ - もしくはポリアリールオキシ - シロキサン油など、およびシリケート油が含まれる。

【0022】

水素処理ナフテン油も公知であり、使用することができ、同様にフィッシャー - トロプシュ気 - 液 (GTL: gas to liquid) 合成手順によって、続いて水素添加異性体化 (hydroisomerization) によって調製した油も知られており

10

20

30

40

50

、使用することができる。

【 0 0 2 3 】

本明細書において上記に開示した型の天然もしくは合成いずれかの未精製、精製および再精製油（ならびにこれらのいずれかの2種以上の混合物）を、本発明の組成物中に使用することができる。未精製油は、天然もしくは合成供給源からさらに精製処理せずに直接得られたものである。精製油は、1つまたは複数の精製ステップでさらに処理されて、1種または複数の性状を向上させている点を除いて、未精製油と同様である。再精製油は、使用状態で既に使用された精製油に、精製油を得るのに用いられる方法と同様な方法を適用することによって得られる。このような再精製油は、しばしば、使用済み添加剤および油分解生成物の除去を対象とする技術によって、さらに処理される。

10

【 0 0 2 4 】

本発明はまた、油性チタン含有材料、またはより一般的には炭化水素可溶性材料の形態におけるチタンをも含む。「油性」または「炭化水素可溶性」とは、実際の溶液もしくは分散液を調製することができるように、巨視的もしくは全体的スケールで油または炭化水素、場合により通例鉱油中に溶解もしくは分散する材料を意味する。有用な潤滑剤配合物を調製するためには、チタン材料は、数日または数週間経過する間に、沈殿も沈降析出もするべきではない。このような材料は、分子スケールでの真の溶解性を示すことができ、あるいは、全体的スケールで溶解もしくは分散されている場合でも、種々の大きさまたは規模の凝集体の形態で存在できる。

【 0 0 2 5 】

20

油性チタン含有材料の特性は、多岐にわたることができる。このような材料は、例えば米国特許出願公開第2006-0217271号（Brownら）に記載されている。本発明において使用することができる または、本発明の油性材料を調製するため使用することができる チタン化合物の中には、種々のチタン（IV）化合物、例えば酸化チタン（IV）；硫化チタン（IV）；硝酸チタン（IV）；チタン（IV）アルコキシド（チタンメトキシド、チタンエトキシド、チタンプロポキシド、チタンイソプロポキシド、チタンブトキシドまたはチタン2-エチルヘキソキシドなど）など；ならびに、チタンフェネート；チタンカルボキシレート例えばチタン（IV）2-エチル-1-3-ヘキサジオエートまたはクエン酸チタンもしくはチタンオレートなど；チタン（IV）2-エチルヘキサノエート；およびチタン（IV）（トリエタノールアミナト）イソプロポキシドを含むが、それらに限定されない、他のチタン化合物または錯体がある。本発明の中に包含される他の形態のチタンには、チタンホスフェート例えばチタンジチオホスフェート（例えばジアルキルジチオホスフェート）など、およびチタンスルホネート（例えばアルキルスルホネート）、または一般に、塩（特に油性塩）を形成する、チタン化合物の種々の酸材料との反応生成物が含まれる。したがってチタン化合物は、なかんずく有機酸、アルコールおよびグリコールに由来することができる。Ti化合物は、Ti-O-Ti構造を含有する二量体またはオリゴマー形態で存在することもできる。このようなチタン材料は市販され、または当業者には明らかである適正な合成技術によって容易に調製することができる。これらのチタン材料は、特定の化合物に応じて、室温で固体または液体として存在できる。これらのチタン材料は、適正な不活性溶媒中の溶液形態で提供されることもできる。

30

40

【 0 0 2 6 】

別の実施形態において、チタンは、Ti改質分散剤として供給することができる。分散剤は、下記においてより詳細に記述される。分散剤の一例は、コハク酸イミド分散剤である。このような材料は、チタンアルコキシドと、アルケニル（またはアルキル）無水コハク酸などのヒドロカルビル置換無水コハク酸との間で、チタン混合酸無水物を形成するステップによって調製できる。得られたチタネート-スクシネート中間体は直接使用でき、あるいは任意のいくつかの材料、例えば（a）遊離の縮合可能な-NH官能基を有するポリアミン系コハク酸イミド/アミド分散剤；（b）ポリアミン系コハク酸イミド/アミド分散剤の成分、すなわちアルケニル-（またはアルキル-）コハク酸無水物およびポリア

50

ミン、(c)置換された無水コハク酸のポリオール、アミノアルコール、ポリアミンまたはこれらの混合物との反応によって調製されるヒドロキシ含有ポリエステル分散剤と反応させることができる。別法として、このチタネート-スクシネート中間体は、他の薬剤例えばアルコール、アミノアルコール、エーテルアルコール、ポリエーテルアルコールもしくはポリオールまたは脂肪酸などと反応させることができ、その生成物は、潤滑剤にTiを付与するため直接使用されるか、さもなければ上述のコハク酸分散剤とさらに反応させるかいずれかとすることができる。一例として、1部(モルによる)のチタン酸テトライソプロピル(すなわちチタンイソプロポキシド)は、2部(モルによる)のポリイソブテン置換無水コハク酸と140~150 で5~6時間反応して、チタン改質分散剤または中間体をもたらすことができる。得られた材料(30g)は、ポリイソブテン置換無水コハク酸およびポリエチレンポリアミン混合物からのコハク酸イミド分散剤(127g+希釈油)と150 で1.5時間さらに反応してチタン改質コハク酸イミド分散剤をもたらすことができる。

10

【0027】

別の実施形態において、チタンは、チタン塩とした、かつ/またはチタンにキレート結合したトリルトリアゾールオリゴマーとして供給することができる。トリルトリアゾールの界面活性性状が、チタン供与系として作用して、本明細書の他の個所において記述されているチタンの性能利点、ならびにトリルトリアゾールの耐摩耗性能の両方を付与することが可能になる。一実施形態において、この材料は、最初に不活性溶媒中でトリルトリアゾール(1.5当量)とホルムアルデヒド(1.57当量)とを組み合わせるステップによって、続いてジエタノールアミン(1.5当量)を添加し、次いでヘキサデシル無水コハク酸(1.5当量)および触媒量のメタンスルホン酸を添加し、その間加熱し、縮合により水を除去するステップによって調製することができる。この材料を「オリゴマー」と呼ぶことができる。この中間体は、チタンイソプロポキシド(0.554当量)と60で反応し、続いて真空ストリッピングにより赤色粘稠生成物をもたらすことができる。

20

【0028】

平均直径5nmを有し、2-エチルヘキサン酸で表面改質されているTiO₂ナノ粒子を開示しているQ. Xueら、Wear 213巻、29~32頁、1997年(Elsevier Science S.A.)中に、より詳細に記述されている表面改質された二酸化チタンナノ粒子などの他の形態のチタンを提供することもできる。有機ヒドロカルビル鎖によりキャップされたこのようなナノ粒子は、非極性および弱極性有機溶媒中に良好に分散すると言われている。それらの合成は、K. G. SeverinらによりChem. Mater.、6巻、8990~898頁、1994年に、より詳細に記述されている。

30

【0029】

一実施形態において、チタンは、長鎖ポリマーすなわち高分子量ポリマーの一部、またはそれへの付加物ではない。したがってこれらの状況では、チタン化学種は、150,000未満、または100,000もしくは30,000もしくは20,000もしくは10,000もしくは5000もしくは3000もしくは2000未満、例えば約1000または1000未満の数平均分子量を有することができる。上記において開示したチタンを提供する非ポリマー化学種は、通例このようなポリマーの分子量範囲未満であろう。例えばチタンイソプロポキシドなどのチタンテトラアルコキシドは、容易に計算できるように、1000以下、または300以下の数平均分子量を有することができる。上述のチタン改質分散剤は、3000以下または2000以下、例えば約1000の数平均分子量を有するヒドロカルビル置換基を含むことができる。

40

【0030】

潤滑剤中に存在するチタンの量は、典型的には100万重量部当たり少なくとも25重量部(金属Tiとして)である。このような量が、以下に記述されるホウ素の量と組み合わせ、それらが使用されている潤滑剤に著しく改善された酸化安定性を付与すると考えられる。チタンの量は、少なくとも50ppm、または少なくとも75ppmとするこ

50

ともできる。したがって適切なチタンの量には、75～1000ppm、または85～500もしくは85～250もしくは85～200もしくは85～150ppmが含まれる。

【0031】

これらの量は、考察される特定の系により変動でき、またチタンに結合したアニオンまたは錯化剤によってある程度まで影響され得る。また、使用される特定のチタン化合物の全体量も、チタンに結合したアニオンまたは錯化基の相対的重量によって決まるであろう。例えばチタンイソプロポキシドは、通例、チタン16.8重量%を含有する形態で商業的に供給される。したがって、85～150ppmのチタン量を供給しようとする場合、約506～約893ppm（すなわち約0.05～約0.09重量パーセント）のチタンイソプロポキシドを使用することになるなどである。

10

【0032】

同様に、異なった特定のチタン化合物を使用することによって、すなわち、化合物のアニオン部分または錯化部分が異なることにより、異なった性能利点を得ることができる。例えば、表面改質された TiO_2 粒子は、摩擦特性および摩耗特性を付与することができる。同様に、チタン塩とした、かつ/またはチタンにキレート結合したトリルトリアゾールオリゴマーは耐摩耗性状を付与することができる。同様な形で、比較的長鎖のアニオン部分を含有する、あるいはリンまたは他の耐摩耗元素を含有するアニオン部分を含有するチタン化合物は、アニオンの耐摩耗性状のため耐摩耗性状を付与することができる。例には、チタンネオデカノエート；チタン2-エチルヘキソキシド；チタン(IV)2-プロパノラト、トリス-イソオクタデカナト-O；チタン(IV)2,2(ビス-2-プレパノラトメチル)ブタノラト、トリス-ネオデカナト-O；チタン(IV)2-プロパノラト、トリス(ジオクチル)ホスファト-O；およびチタン(IV)2-プロパノラト、トリス(ドデシル)ベンゼンスルファナト-Oが含まれるであろう。任意のこのような耐摩耗付与材料を使用する場合、このような化合物を全く含まない潤滑剤組成物の表面よりも著しい表面摩耗減少を付与するのに適した また実際に、付与するはずである 量で、それらは使用できる。

20

【0033】

ある実施形態において、チタン含有材料は、チタンアルコキシド、チタン改質分散剤、芳香族カルボン酸（安息香酸またはアルキル置換された安息香酸など）のチタン塩、硫黄含有酸（式 $R-S-R'-CO_2H$ （式中、Rはヒドロカルビル基であり、R'はヒドロカルビル基である。）の硫黄含有酸など）のチタン塩からなる群から選択できる。

30

【0034】

チタン化合物は、任意の便利な方法、例えば他の形で仕上がった潤滑剤に添加するステップによる（トップ処理）、または、油もしくは他の適切な溶媒中の濃縮物の形態におけるチタン化合物を、場合によって1種または複数の追加成分、例えば酸化防止剤、グリセロールモノオレエートなどの摩擦調整剤、コハク酸イミド分散剤などの分散剤、または過塩基性硫化フェネート清浄剤などの清浄剤、などと一緒に予備混合するステップによるなどの方法で、潤滑剤組成物に付与することができる。このような追加成分は、通例希釈油と一緒に、DI（清浄剤-抑制剤）パッケージと呼ばれることがある添加剤パッケージ内に通例含まれる。

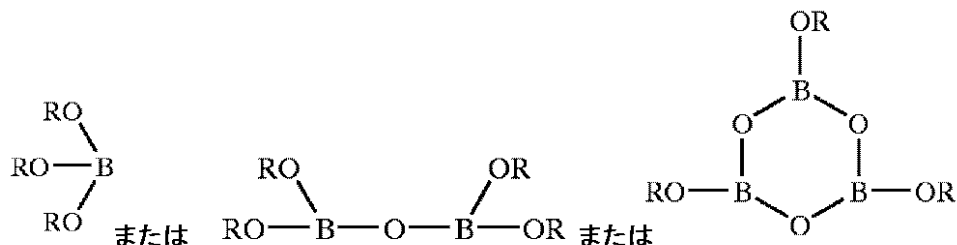
40

【0035】

本発明の組成物はまた、ホウ酸エステルなどの可溶性ホウ素化合物の形でホウ素を含有するであろう。ホウ酸エステル（ボレート化エステル耐摩耗剤としても公知である）は、1つまたは複数の式

【0036】

【化 1】



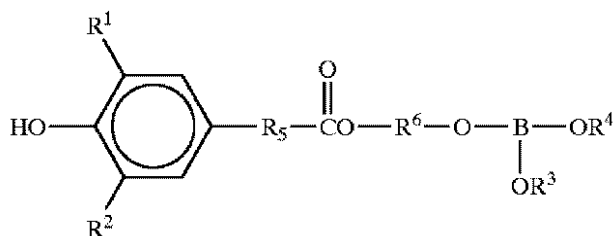
(式中、それぞれのRは、独立に有機基とすることができ、また任意の2つの隣接するR基は一緒になって環状基を形成できる。)によって表される、1種または複数の化合物とすることができる。このような材料は、アルコールとホウ酸との生成物とすることができる。上述の2種以上の混合物が、使用できる。一実施形態において、それぞれのRは、独立にヒドロカルビル基とすることができる。それぞれの式中のR基における炭素原子の合計数は、化合物を基油に可溶性とするのに十分なものとすることができる。一般に、R基における炭素原子の合計数は、少なくとも8個、また一実施形態において少なくとも10個、また一実施形態において少なくとも12個とすることができる。必要とされる、R基における炭素原子の合計数には制限がないが、実際の上限は、炭素原子400または500個とすることができる。一実施形態において、それぞれのR基は独立に、炭素原子1~100個の、また一実施形態において炭素原子1~50個の、また一実施形態において炭素原子1~30個の、また一実施形態において炭素原子1~10個のヒドロカルビル基とすることができ、但しR基における炭素の合計数を少なくとも8個とし得ることを条件とする。それぞれのR基は、異なることができるが、他のものと同一とすることができる。有用なR基の例には、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、アミル、1,3-ジメチル-ブチル、2-エチル-1-ヘキシル(例えば2-エチルヘキサノールから)、イソオクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、2-ペンテニル、ドデセニル、フェニル、ナフチル、アルキルフェニル、アルキルナフチル、フェニルアルキル、ナフチルアルキル、アルキルフェニルアルキルおよびアルキルナフチルアルキルが挙げられる。

【0037】

一実施形態において、ホウ酸エステルは、式

【0038】

【化 2】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、独立に、炭素原子1~12個のヒドロカルビル基であり、また R_5 および R_6 は、独立に、炭素原子1~6個の、また一実施形態において炭素原子2~4個の、また一実施形態において炭素原子2~3個のアルキレン基である。)によって表される化合物とすることができる。一実施形態において、 R_1 および R_2 は独立に、炭素原子1~6個を含有でき、また一実施形態においてそれぞれt-ブチル基とすることができる。一実施形態において、 R_3 および R_4 は、独立に、炭素原子2~12個の、また一実施形態において炭素原子8~10個のヒドロカルビル基である。一実施形態において、 R_5 および R_6 は、独立に、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ である。

【0039】

有用なホウ酸エステルは、商標名LA-2607のもとにCrompton Corporationから入手可能である。この材料は、上記に示される構造を有するフェノー

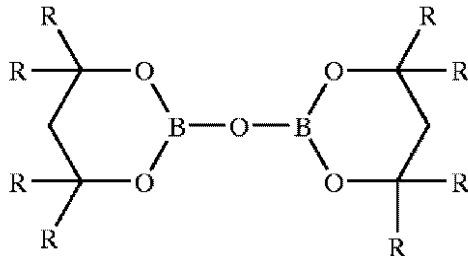
ル性ホウ酸エステル（式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ t -ブチルであり、 R^3 および R^4 は、炭素原子 2 ～ 12 個のヒドロカルビル基であり、 R^5 は $-CH_2CH_2-$ であり、また R^6 は $-CH_2CH_2CH_2-$ である。）として特定することができる。

【0040】

一実施形態において、ホウ酸エステルは、式

【0041】

【化3】



10

（式中、 R 基は、独立に水素またはヒドロカルビル基である。）によって表される化合物とすることができる。それぞれのヒドロカルビル基は、炭素原子 1 ～ 12 個、また一実施形態において炭素原子 1 ～ 4 個を含有できる。一例は、2, 2'-オキシ-ビス-(4, 4, 6-トリメチル-1, 3, 2-ジオキサボリナン)である。

【0042】

20

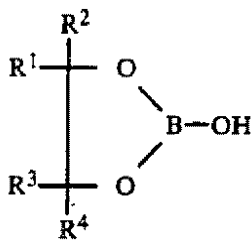
一実施形態において、ホウ酸エステルは、式 $B(OC_5H_{11})_3$ または $B(OC_4H_9)_3$ によって表される化合物とすることができる。有用なホウ素含有化合物は、商標名 MCP-1286 のもとに Mobil 社から入手可能である。

【0043】

他のホウ酸エステルには、ボレート化エポキシドが含まれ、エポキシドをホウ素源と反応させることにより調製することができるので、こう名付けられる。このような材料は、他の構造の中でも式

【0044】

【化4】



30

（式中、 R （複数）は、水素またはヒドロカルビル基である。）によって表すことができる。ボレート化エポキシドは、一般に 1 種または複数の反応性ホウ素化合物例えばホウ酸もしくは三酸化ホウ素もしくはあるホウ酸エステルなどと、少なくとも 1 種のエポキシドとの反応生成物である。エポキシドは一般に、炭素原子 8 ～ 30 個または 10 ～ 24 個または 12 ～ 20 個を有する脂肪族エポキシドである。有用な脂肪族エポキシドの例には、ヘプチルエポキシド、オクチルエポキシド、オレイルエポキシドなどが含まれる。エポキシドの混合物、例えば炭素原子 14 ～ 16 個を有するエポキシドと、炭素原子 14 ～ 18 個を有するエポキシドとの商業的混合物を使用することもできる。ボレート化脂肪酸エポキシド (fatty epoxide) は一般に公知であり、米国特許第 4, 584, 115 号中に開示されている。

40

【0045】

ホウ酸エステル化合物は通例、100 万重量部当たり少なくとも 70 重量部のホウ素濃度（ B として）を有する潤滑油組成物をもたらすのに十分な濃度で、潤滑油組成物中使用される。このような量は、上述のチタン化合物と組み合わせた場合、優れた酸化性能を

50

付与すると考えられる。適切なホウ素の範囲は、70～1000ppm、または85～500もしくは85～250もしくは85～200もしくは85～150ppmを含むことができる。

【0046】

他の型のホウ素化合物には、米国特許第6,596,672号(コラム13および14を参照されたい)において、ならびに米国特許第3,000,916号;第3,087,936号;第3,254,025号;第3,282,955号;第3,313,727号;第3,491,025号;第3,533,945号;第3,666,662号および第4,925,983号において、より詳細に記述されているものなどの、ポレート化分散剤が含まれる。

10

【0047】

上述の成分は、潤滑油組成物中に直接添加できる。しかし、一実施形態において、それらは、実質的に不活性な、通常液体の有機希釈剤、例えば鉱油、合成油(例えばジカルボン酸のエステル)、ナフサ、アルキル化(例えば $C_{10} \sim C_{13}$ アルキル)ベンゼン、トルエン、またはキシレンなどで希釈して添加剤濃縮物を形成することができる。これらの濃縮物は、1重量%～99重量%、また一実施形態において10重量%～90重量%の希釈剤を含有できる。

【0048】

本発明の配合物における他の成分は、酸化防止剤である。ある酸化防止剤はチタンを含有できるが、本成分として、チタン含有酸化防止剤以外のものを意図している。すなわち、このような例では、潤滑剤中にチタン含有酸化防止剤が存在しても、存在しなくてもよいが、異なったもしくは追加の、チタンを含有しない酸化防止剤が存在するであろう。

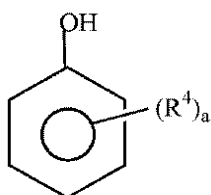
20

【0049】

酸化防止剤はフェノール性酸化防止剤を包含し、それは一般式

【0050】

【化5】

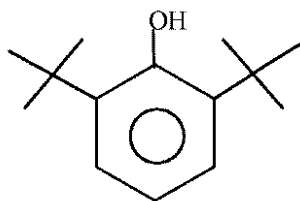


30

(式中、 R^4 は、炭素原子1～24個または4～18個を含有するアルキル基であり、またaは、1～5または1～3または2の整数である。)のものとすることができる。フェノールは、t-ブチル基2または3個を含有するブチル置換フェノール、例えば

【0051】

【化6】

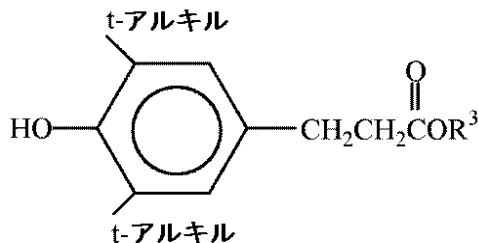


40

などとすることができる。そのパラ位は、ヒドロカルビル基、または2つの芳香環を架橋する基によって占められることもできる。ある実施形態では、パラ位は、エステル含有基、例えば、式

【0052】

【化 7】



(式中、 R^3 は、例えば炭素原子 1 ~ 18 個または 2 ~ 12 個または 2 ~ 8 個または 2 ~ 6 個を含有するアルキル基などのヒドロカルビル基であり、また t-アルキルは、t-ブチルとすることができる。) の酸化防止剤などによって占められる。このような酸化防止剤は、米国特許第 6,559,105 号において、より詳細に記述されている。

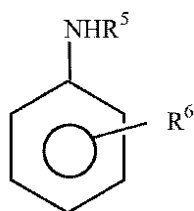
10

【0053】

酸化防止剤はまた、芳香族アミン、例えば、式

【0054】

【化 8】

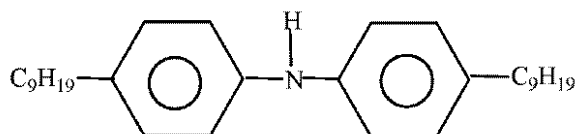


20

(式中、 R^5 は、フェニル基、ナフチル基、または R^7 で置換されたフェニル基などの芳香族基とすることができ、また R^6 および R^7 は独立に、水素、または炭素原子 1 ~ 24 個もしくは 4 ~ 20 個もしくは 6 ~ 12 個を含有するアルキル基とすることができる。) のものなどをも含む。一実施形態において、芳香族アミン酸化防止剤は、アルキル化ジフェニルアミン、例えば、式

【0055】

【化 9】



30

のノニル化ジフェニルアミン、またはジノニル化およびモノノニル化ジフェニルアミンの混合物などを含むことができる。

【0056】

酸化防止剤はまた、モノ - もしくはジスルフィド、またはこれらの混合物などの硫化オレフィンをも含む。これらの材料は、一般に、硫黄原子 1 ~ 10 個、例えば 1 ~ 4 個または 1 もしくは 2 個を有するスルフィド結合を有する。硫化して、本発明の硫化有機組成物を形成することができる材料には、油、脂肪酸およびエステル、オレフィンおよびそれから作ったポリオレフィン、テルペン、またはディールス - アルダー付加物が含まれる。いくつかのこのような硫化材料の調製方法の細部は、米国特許第 3,471,404 号および第 4,191,659 号中に見出すことができる。

40

【0057】

モリブデン化合物も、酸化防止剤として役立つことができ、これらの材料は、耐摩耗剤などの種々の他の機能においても役立つことができる。潤滑油組成物における耐摩耗剤および酸化防止剤としてのモリブデンおよび硫黄含有組成物の使用が公知である。例えば、米国特許第 4,285,822 号は、(1) 極性溶媒、酸性モリブデン化合物および油溶

50

性塩基性窒素化合物を組み合わせ、モリブデン含有錯体を形成するステップと、(2) この錯体を二硫化炭素に接触させて、モリブデンおよび硫黄含有組成物を形成するステップとによって、調製したモリブデンおよび硫黄含有組成物を含有する潤滑油組成物を開示している。モリブデン系酸化防止剤は存在してもなくてもよい。ある実施形態において、本潤滑剤配合物は、モリブデンを、例えば、100万重量部当たり500未満または300未満または150未満または100未満または50未満または20未満または10未満または5未満または1未満重量部のMoという僅かしか含有せず、もしくは全く含有しない。

【0058】

酸化防止剤の典型的な量は、もちろん、特定の酸化防止剤およびその個別的有効性によって決まるが、例示的合計量は、0.01～5重量パーセントまたは0.15～4.5重量パーセントまたは0.2～4重量パーセントまたは0.4～3重量パーセントとすることができる。これらの量は、単一の酸化防止剤（例えば芳香族アミン酸化防止剤）の量、または複数の酸化防止剤の量とすることができる。さらに、2種以上の酸化防止剤が存在でき、あるこれらの組合せでは、それらを組み合わせた全体効果が相乗作用的となり得る。

【0059】

他の成分は、Ti含有清浄剤以外の金属含有清浄剤である。もう一度、このことはチタン含有清浄剤が全く存在しないこと、または上述のチタン化合物は、清浄剤の形態をとらない可能性があることを意味するものではない。むしろ、これは本清浄剤が、何らかのTi含有清浄剤以外のものであるという意味である。清浄剤は、中性塩とすることもできるが、典型的には、過塩基性材料である。過塩基性材料、さもなければ過塩基性もしくは超塩基性塩と呼ばれるものは、一般に、金属およびその金属と反応する特定の酸性有機化合物を化学量論により中和するため存在するであろう含量よりも過剰な金属含量を特徴とする、単相の均一ニュートン系である。過塩基性材料は、酸性材料（典型的には無機酸または低級カルボン酸、好ましくは二酸化炭素）を、酸性有機化合物、前記酸性有機材料について不活性な有機溶媒（例えば鉱油、ナフサ、トルエン、キシレン）少なくとも1種を含む反応媒質、化学量論的過剰の金属塩基（他の金属の中でも、Ca、Mg、Ba、NaもしくはK化合物など）、および、フェノールもしくはアルコールなどの促進剤を含む混合物と反応させるステップにより調製される。酸性有機材料は、一般に油中におけるある程度の溶解度をもたらすのに十分な数の炭素原子を有するであろう。過剰な金属量は、通常、金属比として表される。用語「金属比」は、金属の全当量の、酸性有機化合物の当量に対する比率である。中性金属塩は金属比1を有する。通常の塩において存在する金属の4.5倍多い金属を有する塩は、3.5当量過剰な金属を、または金属比4.5を有するであろう。

【0060】

このような過塩基性材料は、当業者に周知である。長鎖アルキルベンゼンスルホン酸などのスルホン酸、カルボン酸；過塩基性フェノールスルフィド（硫黄架橋のあるフェノール）を含むフェノール、ホスホン酸、およびこれらのいずれか2種以上の混合物の塩基性塩の製造技術を記載する特許には、米国特許第2,501,731号、第2,616,905号；第2,616,911号；第2,616,925号；第2,777,874号；第3,256,186号；第3,384,585号；第3,365,396号；第3,320,162号；第3,318,809号；第3,488,284号；および第3,629,109号が含まれる。

【0061】

他のまたはより独特な酸性基質に基づく清浄剤には、サリチレート、サリキサレート、およびサリゲニンが含まれる。典型的なサリチレート清浄剤は、油溶性を増進する十分に長い炭化水素置換基を有する金属過塩基性サリチレートである。ヒドロカルビル置換サリチル酸は、そのアルカリ金属塩と二酸化炭素との反応による、対応するフェノールの反応によって調製することができる。炭化水素置換基は、カルボキシレートまたはフェネート

10

20

30

40

50

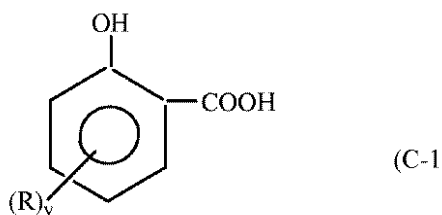
清浄剤について記述される通りとすることができる。

【 0 0 6 2 】

より詳細には、炭化水素置換サリチル酸は、式

【 0 0 6 3 】

【 化 1 0 】



10

(式中、それぞれのRは、脂肪族ヒドロカルビル基であり、またyは独立に1、2、3または4であり、但しRおよびyは、R基により提供される炭素原子の合計数が少なくとも7個であるようなものであることを条件とする。)によって表すことができる。一実施形態においてyは1または2であり、また一実施形態においてyは1である。R基により提供される炭素原子の合計数は、7～50、また一実施形態において12～50、また一実施形態において12～40、また一実施形態において12～30、また一実施形態において16～24、また一実施形態において16～18、また一実施形態において20～24とすることができる。一実施形態においてyは1であり、またRは炭素原子16～18個

20

を含有するアルキル基である。過塩基性サリチル酸清浄剤およびそれらの調製は、米国特許第3,372,116号において、より詳細に記述されている。

【 0 0 6 4 】

一実施形態において、金属塩は、「M7101」であり、このものはInfineum USA LP社により供給され、油中に分散されたサリチル酸カルシウムと特定され、TBN168、カルシウム含量6.0重量%、希釈油濃度40重量%を有する。

【 0 0 6 5 】

ある実施形態において、サリチレート清浄剤の使用は利益をもたらすことができる。サリチレート清浄剤は、硫黄を含まず、したがって潤滑剤中に存在する硫黄の量を低下させるのに有利とすることができる。その上、非常に低レベルのチタン(例えば20ppm)でも、主としてサリチレート清浄剤を含有する配合物中の析出物形成を減らすことができる。この同じレベルのチタンが、主としてスルホネート、フェネートもしくはサリキサレート清浄剤を含有する同様な配合物中では効果がより少なくまたは効果がない可能性がある。

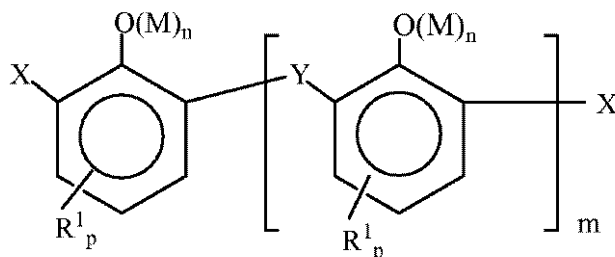
30

【 0 0 6 6 】

サリキサレートおよびサリゲニン誘導体清浄剤は、米国特許出願公開第2004/0102335号において、より詳細に記述されている。サリゲニン清浄剤は、式：

【 0 0 6 7 】

【 化 1 1 】



40

(式中、Xは-CHOまたは-CH₂OHを含み、Yは-CH₂-または-CH₂OCH₂-を含み、またこの場合、典型的な実施形態において、このような-CHO基は、XおよびY基の少なくとも10モルパーセントであり；またMは、典型的には1または2個の

50

原子価の金属イオンである。)によって表すことができる。それぞれの n は、独立に 0 または 1 である。 R^1 は、通例、炭素原子 1 ~ 60 個を含有するヒドロカルビル基であり、 m は 0 ~ 10 であり、また $m > 0$ の場合、 X 基の 1 つは H とすることができ；それぞれの p は、独立に 0、1、2 または 3、好ましくは 1 であり；また全ての R^1 基中の炭素原子の合計数は、通例少なくとも 7 である。 n が 0 である場合、 M は H により置換されて未中和のフェノール性 - OH 基を形成する。好ましい金属イオン M は、リチウム、ナトリウム、カリウムなどの 1 価金属イオン、ならびにカルシウムまたはマグネシウムなどの 2 価イオンである。サリゲニン誘導体およびそれらの調製方法は、米国特許第 6,310,009 号において、より詳細に記述されている。

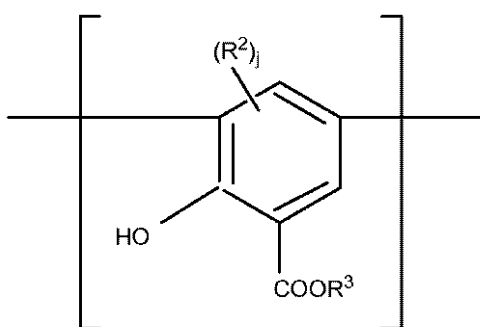
【0068】

10

サリキサレート清浄剤（サリチレート清浄剤と共に、サリチレート部分を含有する清浄剤の一例）は、式 (I) または式 (II)：

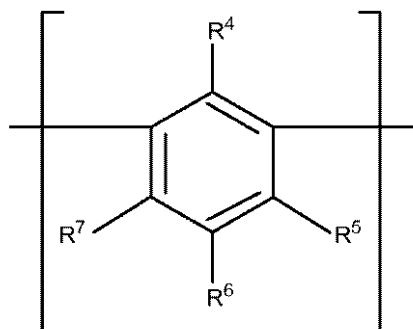
【0069】

【化12】



(I)

20



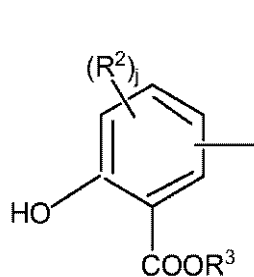
(II)

30

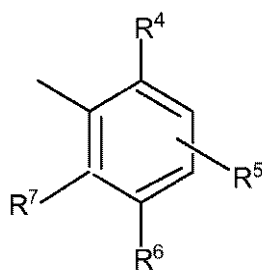
の少なくとも 1 単位を含む実質的に線状の化合物によって表すことができ、この化合物のそれぞれの末端は、式 (III) または式 (IV)：

【0070】

【化13】



(III)



(IV)

40

の末端基を有し、このような基が、それぞれの連結について同一または異なることができる 2 価架橋基 A によって連結される。上記の式 (I) ~ (IV) において、 R^3 は水素またはヒドロカルビル基であり； R^2 はヒドロキシルまたはヒドロカルビル基であり、また j は 0、1 または 2 であり； R^6 は水素、ヒドロカルビル基またはヘテロ置換ヒドロカル

50

ビル基であり；また、 R^4 がヒドロキシルであり、かつ R^5 および R^7 が独立に水素、ヒドロカルビル基またはヘテロ置換ヒドロカルビル基のいずれかであるか、さもなければ R^5 および R^7 が共にヒドロキシルであり、かつ R^4 が水素、ヒドロカルビル基またはヘテロ置換ヒドロカルビル基であるかのいずれかであり；但し R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 の少なくとも1つが、炭素原子少なくとも8個を含有するヒドロカルビルであることを条件とし；またこの場合これらの分子は平均して、単位 (I) もしくは (III) の少なくとも1つと、単位 (II) もしくは (IV) の少なくとも1つとを含有し、組成物中の単位 (I) および (III) の合計数の、単位 (II) および (IV) の合計数に対する比率は 0.1 : 1 ~ 2 : 1 である。2 価架橋基「A」は、それぞれの存在時において同一または異なることができ、そのいずれもがホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド等価物（例えばパラホルム、ホルマリン）に由来することができる - CH_2 -（メチレン架橋）および - CH_2OCH_2 -（エーテル架橋）を含む。サリキサレート誘導体およびそれらの調製方法は、米国特許第 6,200,936 号および PCT 公開 WO 01/56968 号において、より詳細に記述されている。サリキサレート誘導体は、むしろマクロ環状構造よりも主として線状構造を有すると考えられる（両構造が、用語「サリキサレート」によって包含されることを意図しているものであるが）。

【0071】

清浄剤の量は、典型的には、油を含まない基準に対し 0.1 ~ 5.0 重量パーセントとすることができる。多くの清浄剤は希釈油 30 ~ 50 パーセントを含有するので、これは例えば、約 0.2 ~ 1.2 重量パーセントの市販の、油で希釈した清浄剤に相当する。別の実施形態において、清浄剤の量は、0.2 ~ 4.0 重量パーセントまたは 0.3 ~ 3.0 重量パーセント（油を含まない）とすることができる。これらの量は、単一清浄剤についての、または複数の清浄剤についての量とすることができる。

【0072】

清浄剤が一般に、任意の前述の金属、ならびに他の金属に基づくことができることは、明らかであろう。したがって、チタン系清浄剤も可能である。したがって、ある清浄剤はチタンを含有できるが、本明細書における仕様の清浄剤は、チタン含有清浄剤以外のものである。すなわち、Ti 含有清浄剤が潤滑剤中に存在しても、存在しなくてもよいが、それが存在する場合でも、チタンを含有しない異なったもしくは追加の清浄剤が存在するであろう。もちろん、潤滑剤内の金属イオンが、一方の清浄剤から他方の清浄剤へと移動し得る点が認められ、そのためチタン清浄剤以外の清浄剤を最初添加しても、時間が経過した後その清浄剤のいくつかの分子が、Ti イオンと結合してしまう可能性がある。Ti 含有清浄剤以外の清浄剤の存在が、このような清浄剤中のこのような偶発的な、移動した Ti イオンの存在によって否定されるべきではないと解釈されたい。

【0073】

本発明による潤滑剤を調製するのに、クランクケース潤滑剤に典型的に使用される添加剤などの追加的成分を使用することができる。クランクケース潤滑剤は、本明細書において以後記述される下記の成分のいずれかまたは全てを典型的に含有できる。

【0074】

1 つのこのような添加剤は、上述のホウ素化合物以外の、または上述のホウ素化合物に加わる耐摩耗剤である。このような耐摩耗剤の例には、リン含有耐摩耗 / 極圧剤、例えば金属チオホスフェート、リン酸エステルおよびその塩、リン含有カルボン酸、エステル、エーテルおよびアミドなど；ならびにホスファイトが含まれる。リン含有酸 (phosphorous acid) には、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸；ジチオリン酸ならびにモノチオリン酸を含むチオリン酸；チオホスフィン酸およびチオホスホン酸が含まれる。非リン含有耐摩耗剤には、モリブデン含有化合物および硫化オレフィンが含まれる。

【0075】

リン含有耐摩耗剤には、リン含有酸エステルが含まれ、これは 1 種または複数のリン含有酸または酸無水物を、種々の型のモノオールおよびジオールおよびポリオールを含む、例えば炭素原子 1 ~ 30 個または 2 ~ 24 個もしくは 2 ~ 12 個を含有するアルコールと

反応させることにより調製することができる。市販アルコール混合物を含むこのようなアルコールは、周知である。このようなリン含有酸エステル例には、トリフェニルホスフェートおよびトリクレジルホスフェートが含まれる。

【 0 0 7 6 】

一実施形態において、リン耐摩耗 / 極圧剤は、ジチオリン酸またはリンジチオ酸であり得る。ジチオリン酸は式 $(RO)_2PSSH$ (式中、それぞれの R は、独立に、例えば炭素原子 3 ~ 30 個、または炭素原子 18 もしくは 12 もしくは 8 個までを含有するヒドロカルビル基である。) によって表すことができる。

【 0 0 7 7 】

リン含有酸エステルの金属塩は、金属塩基のリン含有酸エステルとの反応によって調製される。この金属塩基は、金属塩を形成することが可能な任意の金属化合物とすることができる。金属塩基の例には、金属酸化物、水酸化物、炭酸塩およびホウ酸塩が含まれる。金属塩基の金属には、IA、IIA、IB ~ VIIIB および VIII 族金属 (CAS 版の元素の周期表) が含まれる。これらの金属には、アルカリ金属、アルカリ土類金属および遷移金属が含まれる。一実施形態において、この金属は、カルシウムまたはマグネシウムなどの IIA 族金属、亜鉛などの IIB 族金属、またはマンガンなどの VIIIB 族金属である。一実施形態において、この金属は、マグネシウム、カルシウム、マンガンまたは亜鉛である。この金属は、チタンとすることもできる (ある実施形態において、金属塩は Ti 塩以外であるが)。

【 0 0 7 8 】

一実施形態において、リン含有耐摩耗 / 極圧剤は、金属チオリン酸塩、または金属ジチオリン酸塩である。金属チオリン酸塩は、当業者に公知の手段によって調製される。金属ジチオリン酸塩の例には、イソプロピルメチルアミルジチオリン酸亜鉛、イソプロピルイソオクチルジチオリン酸亜鉛、ジ (シクロヘキシル) ジチオリン酸亜鉛、イソブチル 2 - エチルヘキシルジチオリン酸亜鉛、イソプロピル 2 - エチルヘキシルジチオリン酸亜鉛、イソブチルイソアミルジチオリン酸亜鉛、イソプロピル n - ブチルジチオリン酸亜鉛、ジ (ヘキシル) ジチオリン酸カルシウムおよびジ (ノニル) ジチオリン酸バリウムが含まれる。

【 0 0 7 9 】

一実施形態において、リン含有耐摩耗剤は、リン含有アミドである。このリン含有アミドは、例えば、チオリン酸もしくはジチオリン酸エステルの、不飽和アミドとの反応によって調製できる。不飽和アミドの例には、アクリルアミド、N, N - メチレンビス (アクリルアミド)、メタクリルアミド、クロトンアミドなどが含まれる。リン含有酸と不飽和アミドとの反応生成物は、ホルムアルデヒドまたはパラホルムアルデヒドなどの連結またはカップリング化合物とさらに反応できる。リン含有アミドは、当技術分野で公知であり、米国特許第 4, 670, 169 号、第 4, 770, 807 号および第 4, 876, 374 号中に開示されている。

【 0 0 8 0 】

一実施形態において、リン耐摩耗 / 極圧剤は、少なくとも 1 種のホスファイトを含有するリン含有カルボン酸エステルである。このホスファイトは、ジ - もしくはトリヒドロカルビルホスファイトとすることができる。一実施形態において、それぞれのヒドロカルビル基は、独立に炭素原子 1 ~ 24 個、または炭素原子 1 ~ 18 個または 2 ~ 8 個を含有する。ホスファイトおよびそれらの調製は公知であり、多くのホスファイトが市販されている。特に有用なホスファイトは、ジブチル水素ホスファイト、ジオレイル水素ホスファイト、ジ (C₁₄ ~ C₁₈) 水素ホスファイト、およびトリフェニルホスファイトである。

【 0 0 8 1 】

他のリン含有耐摩耗剤には、トリフェニルチオホスフェート、およびジチオリン酸エステル例えば混合された O, O - (2 - メチルプロピル, アミル) - S - カルボメトキシ - エチルホスホロジチオエートおよび O, O - ジイソオクチル - S - カルボメトキシエチル - ホスホロジチオエートなどが含まれる。

【 0 0 8 2 】

このようなリン含有耐摩耗剤は、米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 0 9 2 5 8 5 号において、より詳細に記述されている。

【 0 0 8 3 】

リン含有耐摩耗剤の適正量は、選択された特定の薬剤およびその有効性によってある程度まで決まるであろう。しかし、ある実施形態において、リン含有耐摩耗剤は、本組成物に、リン 0 . 0 1 ~ 0 . 2 重量パーセントを提供する、またはリン 0 . 0 1 5 ~ 0 . 1 5 もしくは 0 . 0 2 ~ 0 . 1 もしくは 0 . 0 2 5 ~ 0 . 0 8 重量パーセントを提供する量で存在できる。したがって、約 1 6 重量パーセントの P を含有するジブチルホスファイト、例えば $(C_4H_9O)_2P(O)H$ については、適正量は、0 . 0 6 2 ~ 0 . 5 6 重量パーセントを含むことができる。1 1 重量パーセントの P を含有できる典型的なジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZDP) については (油を含まない基準で計算し)、適切な量は、0 . 0 9 ~ 0 . 8 2 重量パーセントを含むことができる。比較的少量の ZDP および他の亜鉛、硫黄およびリン供給源、例えば 1 2 0 0、1 0 0 0、5 0 0、1 0 0 またはさらに 5 0 p p m 未満のリンを含有するこれらの配合物では、本発明の利点が時にはより明確に理解され得ると考えられる。ある実施形態において、リンの量は 5 0 ~ 5 0 0 または 5 0 ~ 6 0 0 p p m とすることができる。

【 0 0 8 4 】

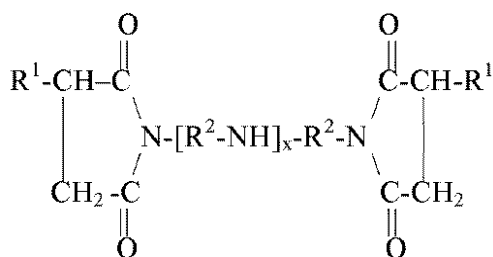
他の耐摩耗剤は、ジチオカルバメート化合物を含むことができる。一実施形態において、ジチオカルバメート含有組成物は、ジチオカルバミン酸もしくは塩 (これが究極的にアクリルアミドと反応する) を形成するジアミルアミンまたはジブチルアミンと二硫化炭素との反応生成物に由来する。この薬剤の量、または耐摩耗剤全体の量は、リン含有薬剤について上述したのと同様に、例えばある実施形態において、0 . 0 5 ~ 1 重量パーセントとすることができる。

【 0 0 8 5 】

潤滑剤の分野では分散剤が周知であり、主として無灰型分散剤およびポリマー分散剤として公知であるものが含まれる。無灰型分散剤は、比較的高分子量の炭化水素鎖に結合した極性基によって特徴付けられる。典型的な無灰分散剤には、窒素含有分散剤、例えば、典型的には

【 0 0 8 6 】

【 化 1 4 】



(式中、それぞれの R^1 は独立に、アルキル基、しばしば分子量 5 0 0 ~ 5 0 0 0 を有するポリイソブチレン基であり、また R^2 はアルキレン基、通常エチレン (C_2H_4) 基である。) を含む様々な化学構造を有する N - 置換長鎖アルケニルコハク酸イミドなどが含まれる。このような分子は、アルケニルアシル化剤とポリアミンとの反応に通常由来し、上記に示した単純なイミド構造のほかに、様々なアミドおよび第四級アンモニウム塩を含む 2 つの部分間の広く様々な結合が可能である。コハク酸イミド分散剤は、米国特許第 4 , 2 3 4 , 4 3 5 号および第 3 , 1 7 2 , 8 9 2 号中に、より完全に記述されている。

【 0 0 8 7 】

他の種類の無灰分散剤は、高分子量エステルである。これらの材料は、それらがヒドロカルビルアシル化剤と、多価脂肪族アルコール例えばグリセロール、ペンタエリトリールまたはソルビトールなどとの反応によって調製されていると見ることができる点を除いて、上述のコハク酸イミドに類似している。このような材料は、米国特許第 3 , 3 8 1 ,

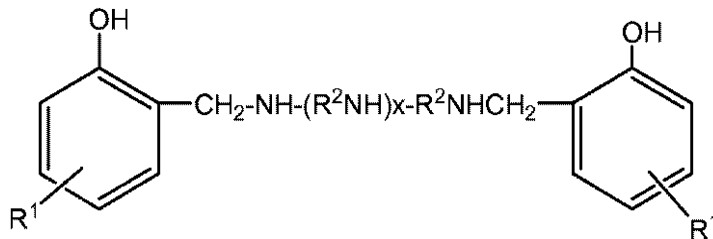
022号中に、より詳細に記述されている。

【0088】

他の種類の無灰分散剤は、マンニヒ塩基である。これらは、高分子量のアルキル置換フェノール、アルキレンポリアミド、およびホルムアルデヒドなどのアルデヒドの縮合により形成される材料である。このような材料は、一般的構造

【0089】

【化15】



10

(様々な異性体などを含む)を有することができ、米国特許第3,634,515号中に、より詳細に記述されている。

【0090】

他の分散剤には、ポリマー分散性添加剤が含まれ、これらは一般に、炭化水素系ポリマーであり、このポリマーに分散特性を付与する極性官能基を含有する。

【0091】

20

分散剤は、任意の様々な薬剤との反応によって後処理することもできる。これらの中には、尿素、チオ尿素、ジメルカプトチアジアゾール、二硫化炭素、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、炭化水素置換無水コハク酸、ニトリル、エポキシド、ホウ素化合物、およびリン化合物がある。このような処理を詳述する参考文献が、米国特許第4,654,403号中に、掲げられている。

【0092】

本組成物における分散剤の量は、典型的に1~10重量パーセント、または1.5~9.0パーセント、または2.0~8.0パーセント(全て油を含まない基準で表される)とすることができる。

【0093】

30

粘度向上剤(時には粘度指数向上剤または粘度調整剤とも呼ばれる)を、本発明の組成物中に含むことができる。粘度向上剤は、通常ポリマーであり、ポリイソブテン、ポリメタクリル酸エステル、ジエンポリマー、ポリアルキルスチレン、エステル化スチレン-無水マレイン酸コポリマー、アルケニルアレーン-共役ジエンコポリマーおよびポリオレフィンを含む。本発明のもの以外の、やはり分散性および/または耐酸化性状を有する多官能性粘度向上剤が公知であり、場合によって本発明の製品に加えて使用できる。

【0094】

本発明の潤滑剤中に、場合によって使用できる他の添加剤には、流動点降下剤、極圧剤、耐摩耗剤、色安定剤および消泡剤が含まれる。

【0095】

40

本発明の組成物中に含まれ得る極圧剤ならびに腐食および酸化抑制剤は、塩素化脂肪族炭化水素、有機スルフィドおよびポリスルフィド、二炭化水素および三炭化水素ホスファイトを含むリンエステル(phosphorus ester)、ならびにモリブデン化合物によって例示される。

【0096】

本明細書において記述される種々の添加剤は、潤滑剤に直接添加することができる。しかし、一実施形態において、それらの添加剤は、濃縮物形成量の実質的に不活性な、通常液体の有機希釈剤例えば鉱油またはポリアルファオレフィンなどの合成油などで希釈して、添加剤濃縮物を形成することができる。これらの濃縮物は、通常0.1~80重量%の本発明の組成物を含み、またさらに当技術分野で公知のもしくは本明細書において上述し

50

た、１種または複数の他の添加剤を含有できる。１５％、２０％、３０％または５０％以上などの濃度の添加剤を使用することができる。「濃縮物形成量（concentrate forming amount）」とは、完全に配合された潤滑剤中に存在する油または他の溶媒の量未満、例えば８５％もしくは８０％もしくは７０％もしくは６０％未満の油または他の溶媒の量を一般に意味する。添加剤濃縮物はしばしば、通常１５０ または１３０ または１１５ までの高温で、所望の成分と一緒に混合するステップによって調製することができる。

【００９７】

したがって、本発明の潤滑組成物は、エンジンドライトレインなどの機械装置の表面、例えば、内燃機関の部品内部表面を含む、車両のドライトレインの可動部分を潤滑するのに使用される場合、エンジン性能、エンジン摩耗、エンジン清浄度、エンジンオイルの堆積物制御、濾過性および酸化という、１種または複数の性状の劣化に対する保護を付与することができる。したがって、このような表面は、潤滑組成物の被膜を含むと言うことができる。

【００９８】

潤滑される内燃機関には、ガソリン燃料エンジン、火花点火エンジン、ディーゼルエンジン、圧縮点火エンジン、２行程サイクルエンジン、４行程サイクルエンジン、サンプ潤滑エンジン、燃料潤滑エンジン、天然ガス燃料エンジン、船用ディーゼルエンジンおよび定置エンジンが含まれ得る。このようなエンジンを使用できる輸送手段（vehicle）には、自動車、トラック、路上外走行車、海上輸送手段、モータサイクル、全地形用車両およびスノーモビルが含まれ得る。一実施形態において、潤滑されるエンジンは、ヘビーデューティディーゼルエンジンであり、これは、当業者に周知であるサンプ潤滑された２行程もしくは４行程サイクルエンジンを含むことができる。このようなエンジンは、３Ｌを超える、５Ｌを超える、または７Ｌを超えるエンジン排気量を有することができる。

【００９９】

本明細書において使用される用語「ヒドロカルビル置換基」または「ヒドロカルビル基」は、当業者に周知であるその通常の意味で使用されている。具体的には、それは、分子の残基に直接結合した炭素原子を有し、主として炭化水素の特質を有する基を指す。ヒドロカルビル基の例には下記が含まれる：

炭化水素置換基、すなわち、脂肪族（例えばアルキルまたはアルケニル）置換基、脂環式（例えばシクロアルキル、シクロアルケニル）置換基、ならびに芳香族 - 、脂肪族 - および脂環式 - 置換された芳香族置換基、同様に、分子の他の部分によって環が完成される（例えば、２つの置換基が一緒になって環を形成する）環状置換基；

置換された炭化水素置換基、すなわち、本発明の文脈において、その置換基の、主として炭化水素の特性を変化させない非炭化水素基（例えば、ハロ（特にクロロおよびフルオロ）、ヒドロキシ、アルコキシ、メルカプト、アルキルメルカプト、ニトロ、ニトロソおよびスルホキシ）を含有する置換基；

ヘテロ置換基、すなわち、本発明の文脈において、主として炭化水素の特質を有しながら、他の点では炭素原子で構成される環または分子鎖中に炭素以外を含有する置換基。ヘテロ原子は硫黄、酸素、窒素を含み、またピリジル、フリル、チエニルおよびイミダゾリルなどの置換基を包含する。一般に、ヒドロカルビル基では、炭素原子１０個毎にわずか２個以下の、好ましくは１個以下の非炭化水素基しか存在しないであろう；典型的には、ヒドロカルビル基中には非炭化水素置換基は存在しないであろう。

【０１００】

上述のいくつかの材料が、最終配合物において相互に作用し、そのため最終配合物の成分が最初に添加したものと異なる可能性があることが公知である。例えば、金属イオン（例えば、清浄剤の）が、他の分子の他の酸性もしくはアニオン性部位に移動する可能性がある。それによって形成される生成物が、本発明の組成物をその本来の用途に使用する際、構成している生成物を含めて、簡単に記述される余地はないであろう。しかし、全てのこのような改変および反応生成物は、本発明の範囲内に含まれる；本発明は、上述した成

10

20

30

40

50

分を混合することによって調製される組成物を包含する。

【実施例】

【0101】

配合物 A：ホウ酸エステルが存在する状態におけるチタンの効果を評価するため、配合物を調製している。この配合物は、鉱油中に、下記の添加剤（それぞれ商業慣例的な量の希釈油を含有する）：

10.7%コハク酸イミド分散剤、

3.98%過塩基性カルシウムサリキサレート、スルホネートおよびフェネート清浄剤

、

2%粘度調整剤、

1.81%混合酸化防止剤、

1.1%ジアルキルジチオリン酸亜鉛、

0.2%流動点降下剤、

0.02%腐食抑制剤、

0.01%消泡剤

に加えて、下表に示した量のチタンイソプロポキシドおよびホウ酸エステル（トリ - （2 - エチルヘキシル）ホウ酸エステル）を含有する。

【0102】

試料は、酸化誘導時間のための工業標準試験 C E C L 8 5 を用い、加圧示差走査熱量測定法（P D S C）による空気酸化試験に掛けられる。この試験では、690 k P a（100 p s i）まで空気で加圧され、210 に保持されているセル中に、試料を入れ、熱流によって酸化事象が検知されるまで測定される。酸化誘導時間（分による）が報告されている。より長い時間が、より良好である。

【0103】

【表 2】

実施例	1*	2*	3	4
ホウ酸アルキル、% (ppm B)	0.13 (35)	0.26 (70)	0.13 (35)	0.26 (70)
Tiイソプロポキシド、% (ppm Ti)	0 (0)	0 (0)	0.048 (81)	0.064 (108)
酸化誘導時間	107.2	109.3	128.4	148.7

* 比較例

この結果は、チタンの存在が、酸化安定性の改善につながることを示している。ホウ酸エステル約 70 p p m B 以上が存在する状態で、改善は極めてより良好であり、T i が不在である状態では改善は観察されない。

【0104】

マトリックスの検討により、さらに、酸化誘導時間についてチタンとホウ素の組合せによる利益が示される。基本配合は、実施例 1 ~ 4 について示した通りであり、チタン化合物およびホウ素化合物も、上記実施例における通りである。アミン性酸化防止剤の量を変化させ、また高および低 T B N フェネート清浄剤の相対量も変化させている。この検討は、次表に示されている：

【0105】

10

20

30

40

【表 3】

	ホウ素	チタン	アミン性 酸化防止剤	Ca フェネート A	Ca フェネート B	PDSC (OIT)
実施例	ppm	ppm	重量%	重量%	重量%	分
5	70	100	1.06	0.74	0.3	181.1
6	35	0	1.06	0.74	0.3	104.8
7	35	100	1.06	0.15	1.35	173.6
8	70	0	1.06	0.15	1.35	144.7
9	35	100	0.53	0.74	0.3	134.4
10	70	0	0.53	0.74	0.3	109.3
11	70	100	0.53	0.15	1.35	148.7
12	35	0	0.53	0.15	1.35	110.1
13	35	25	1.06	0.74	0.3	132.1
14	35	25	0.53	0.74	0.3	109.5
15	35	75	1.06	0.74	0.3	172.8
16	38	75	0.53	0.74	0.3	128.4
17	70	25	1.06	0.74	0.3	135.3
18	70	25	0.53	0.74	0.3	124.1
19	70	75	1.06	0.74	0.3	179.3
20	70	75	0.53	0.74	0.3	133.8
21	35	50	1.06	0.74	0.3	157.5
22	35	50	0.53	0.74	0.3	123.4
23	70	50	1.06	0.74	0.3	168.8
24	70	50	0.53	0.74	0.3	132.3
25	52.5	50	0.795	0.74	0.3	143.7
26	52.5	50	0.795	0.74	0.3	135.8
27	105	75	1.06	0.74	0.3	189.5
28	105	25	0.53	0.74	0.3	125.4

CaフェネートA:カルシウムアルキルフェネートスルフィド清浄剤、TBN255(油39%)

CaフェネートB:カルシウムアルキルフェネートスルフィド清浄剤、TBN145(油27%)

アミン性酸化防止剤:ノニル化ジフェニルアミン、酸化防止剤

この結果は、高ホウ素レベル（例えば52.5ppm以上または特に70ppm以上または特に105ppm以上）、および高チタンレベル（例えば50ppm以上または特に75ppm以上または特に100ppm以上）を有する流体が、典型的に著しく改善されたPDSC酸化誘導時間を示すことを示している。

【0106】

上記において言及したそれぞれの資料は、参照により本明細書に組み込まれている。実施例における、または特に明確に指示された場合を除いて、材料の量、反応条件、分子量、炭素原子数などを指定する、本明細書における全ての数量は、語「約（about）」によって修飾されると理解されたい。特に指示されない限り、本明細書において参照されるそれぞれの化学物質または組成物は、市販等級材料中に存在すると通常理解される異性体、副生成物、誘導体および他のこのような材料を含有できる市販等級材料であると解釈されるべきである。しかし、それぞれの化学成分の量は、特に指示されない限り、市販材料中に慣例的に存在できるどんな溶媒または希釈油をも除いて表される。本明細書において示される上方および下方の量、範囲および比率の限界は、独立に組み合わせることができると理解されたい。同様に、本発明のそれぞれの構成要素についての範囲および量は、任意の他の構成要素についての範囲または量と一緒に使用することができる。本明細書において使用される表現「から本質的になる（consisting essentially of）」は、検討下にある組成物の基本的および新規な特性に実質的に影響を及ぼ

さない物質を包含することを許容する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 1 0 N 10/08	(2006.01)	C 1 0 N 10:08
C 1 0 N 10/12	(2006.01)	C 1 0 N 10:12
C 1 0 N 30/04	(2006.01)	C 1 0 N 30:04
C 1 0 N 30/10	(2006.01)	C 1 0 N 30:10
C 1 0 N 40/25	(2006.01)	C 1 0 N 40:25

(74)代理人 100113413

弁理士 森下 夏樹

(72)発明者 ディレヴィヤニク, トーマス エス.

アメリカ合衆国 オハイオ 44092-2298, ウィクリフ, レークランド ブールバード 29400

(72)発明者 シント, フィリップ ティー.

アメリカ合衆国 オハイオ 44092-2298, ウィクリフ, レークランド ブールバード 29400

(72)発明者 ガリク-ラガス, マリー

アメリカ合衆国 オハイオ 44092-2298, ウィクリフ, レークランド ブールバード 29400

(72)発明者 ウィルソン, デイビッド

イギリス国 ディーイー56 1キューエヌ ベルパー ダービー, ピー.オー. ボックス 88

審査官 内藤 康彰

(56)参考文献 特開2004-149762(JP,A)

特開2007-162021(JP,A)

国際公開第2006/105022(WO,A1)

特開昭58-065792(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10M101/00-177/00

C10N10/00-80/00